

(12) NACH DEM ÜBERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/02485 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C06B 47/14
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07722
(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2001 (05.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 32 829.6 6. Juli 2000 (06.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINGMA, Arend,
Jouke [NL/DE]; Rüdigerstr. 48, 67069 Ludwigshafen
(DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098
Bad Dürkheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE];
Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DISPERSANT COMPOSITIONS COMPRISING NOVEL EMULSIFIERS FOR WATER IN OIL EMULSIONS

(54) Bezeichnung: SPRENGSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN, UMFASSEND NEUARTIGE EMULGATOREN FÜR
WASSER-IN-ÖL-EMULSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to dispersant compositions, comprising a Mannich adduct as emulsifier in a water in oil emulsion, from a) a hydroxyaromatic compound with hydrocarbon substituent(s) of formula (I) $(R^1)_nAr(OH)_x$, where R^1 = a hydrocarbon, chosen from a straight- or branched-chain C_6 - C_{400} alkyl, C_6 - C_{400} alkenyl, C_6 - C_{400} alkenylaryl, or C_6 - C_{400} alkylaryl group; Ar = a mono- or multi-nuclear, optionally substituted aromatic ring; n = 1, 2 or 3; and x = 1 to 5; b) formaldehyde, an oligomer or polymer thereof; and c) a nitrogen compound, chosen from an amine and ammonia, comprising at least one primary or secondary amino function.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Sprengstoff-Zusammensetzungen, umfassend in einer Wasser-in-Öl-Emulsion als Emulgator ein Mannichaddukt, aus a) einer hydrocarbylsubstituierten, hydroxyaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel (I) $(R^1)_nAr(OH)_x$, worin R^1 für eine Hydrocarbylgruppe, ausgewählt unter einem geradkettigen oder verzweigten C_6 - C_{400} -Alkyl-, C_6 - C_{400} -Alkenyl-, C_6 - C_{400} -Alkenyl-aryl- oder C_6 - C_{400} -Alkyl-aryl-Rest, steht; Ar für einen ein- oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring steht; n für einen ganzzahligen Wert 1, 2 oder 3 steht; und x für einen ganzzahligen Wert 1 bis 5 steht; b) Formaldehyd, einem Oligomeren oder Polymeren davon; und c) einer Stickstoffverbindung, ausgewählt unter einem wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisenden Amin und Ammoniak.

WO 02/02485 A1

Sprengstoffzusammensetzungen, umfassend neuartige Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Sprengstoffzusammensetzungen, umfassend in einer Wasser-in-Öl-Emulsion als Emulgator spezielle Mannich-Addukte, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zusammen-
10 setzungen.

Flüssigsprengstoffe umfassen gewöhnlich wässrige Emulsionen eines anorganischen Oxidationsmittels, wie z.B. Ammoniumnitrat, in einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Phase. Zur Herstellung derartiger Emulsionen werden gemäß Stand der Technik Emulgatoren verschiedenen Typs eingesetzt. So beschreiben beispielsweise die US-A-5,639,988 und die US-A-5,460,670 die Verwendung spezieller Hydrocarbylpolyamide als Emulgatoren. Die US-A-4,356,044 sowie die US-A-4,322,258 beschreiben die Verwendung von Sorbitanfettsäureestern, Glycerinestern, substituierten Oxazolinen, Alkylaminen sowie von Salzen und Derivaten davon als Emulgatoren zu diesem Zweck. Die US-A-3,447,978 schlägt die Verwendung verschiedener Sorbitanfettsäureester sowie verschiedener Fettsäureglyceride als Emulgatoren für Flüssigsprengstoffe vor.
20 Aus der US-A-4,141,767 ist die Verwendung von C₁₄-C₂₂-Fettsäureaminen oder Ammoniumsalzen als Emulgatoren für Sprengstoffzusammensetzungen bekannt. Die WO 96/41781 beschreibt Emulgatorzusammensetzungen, welche ein Alkylcarbonsäureamid, Alkenylcarbonsäureamid, Poly(alkylenamin) oder ein (Di)alkanolamin spezieller Struktur als Hauptkomponente enthalten. Die Emulgatorsysteme eignen sich zur Herstellung von Sprengstoffemulsionen. Die GB-A-2 187 182 beschreibt Sprengstoffzusammensetzungen, umfassend als Emulgator eine Poly[alk(en)yl]bernsteinsäure oder ein Derivat davon. Aus der WO-A-88/03522 sind für die Herstellung von Sprengstoffzusammensetzungen stickstoffhaltige Emulgatoren bekannt, welche abgeleitet sind von einem carboxylischen Acylierungsmittel, wenigstens einem Polyamin und wenigstens einer Säure oder einer Säureproduzierenden Verbindung, welche zur Ausbildung eines Salzes mit dem
35 Polyamin befähigt ist.
40

Für die Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen für Flüssigsprengstoffe werden heutzutage als Emulgatoren überwiegend Amidderivate des Polyisobutyl-Bernsteinsäureanhydrids eingesetzt.
45 Diese besitzen den Nachteil, dass sie nur durch aufwendige Synthese zugänglich sind. Darüber hinaus fallen bei der Synthese in hohem Anteil und in wechselnden Mengen Nebenprodukte an, wodurch

2

die Einstellung einer gleichbleibenden Produktqualität, wie z.B. einer gleichbleibenden Viskosität des Emulgators, erschwert wird. Entsprechende Nachteile ergeben sich daraus bei der Herstellung der Sprengstoffemulsion.

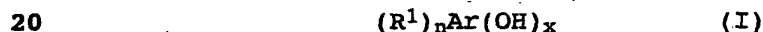
5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung verbesserter Emulgatoren für Sprengstoffemulsionen, welche die oben genannten Nachteile nicht mehr aufweisen.

10 Überraschenderweise wurde diese Aufgabe durch Bereitstellung spezieller Emulgatoren auf Basis von Mannichaddukten gelöst.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft eine Sprengstoffzusammensetzung, umfassend in einer Wasser-in-Öl-Emulsion als Emul-
15 gator ein Mannichaddukt, aus

- a) einer hydrocarbylsubstituierten, hydroxyaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- 25 R^1 für eine Hydrocarbylgruppe, ausgewählt unter einem geradkettigen oder verzweigten C_6 - C_{400} -Alkyl-, C_6 - C_{400} -Alkenyl-, C_6 - C_{400} -Alkyl-aryl- oder C_6 - C_{400} -Alkenyl-aryl-Rest, steht;
Ar für einen ein- oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring steht;
n für einen ganzzahligen Wert 1, 2 oder 3 steht; und
30 x für einen ganzzahligen Wert 1 bis 5 steht;

- b) Formaldehyd, einem Oligomeren oder Polymeren davon; und
c) einer Stickstoffverbindung, ausgewählt unter einem wenigstens
35 eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisenden Amin und Ammoniak.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass Ar für einen einkernigen aromatischen Rest,
40 und x für 1 steht.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zur Adduktbildung insbesondere Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel
II

45



verwendet,
worin

R² und R³ unabhängig voneinander für H, einen C₁-C₁₈-Alkyl-, C₂-C₁₈-Alkenyl-, C₄-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-aryl-, C₂-C₁₈-Alkenyl-aryl, Hydroxy-C₁-C₁₈-alkyl-, Poly(oxyalkyl)-, Polyalkylenpolyamin- oder Polyalkyleniminrest stehen; oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen heterocyclischen Ring stehen.

10

Erfindungsgemäß mitumfasst sind Zusammensetzungen, worin der Emulgator (Mannichaddukt) in stofflich reiner, wie z.B. isomerenreiner Form, oder als das bei der Mannichreaktion anfallende Adduktgemisch (z.B. Gemisch aus mono- und diaminomethylierten Ver-

15 bindungen) enthalten ist.

Zur Herstellung des Adduktes verwendet man bevorzugt Verbindungen der Formel I, worin R¹ von einem Poly-C₂-C₆-alken abgeleitet ist. Das Poly-C₂-C₆-alken ist dabei bevorzugt aus Monomeren, ausgewählt
20 unter Ethylen, Propylen, 1-Butylen, 2-Butylen, i-Butylen oder Gemischen davon aufgebaut. Bevorzugt ist das Poly-C₂-C₆-alken ein reaktives Poly-C₂-C₆-alken mit hohem Anteil an terminalen Doppelbindungen.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Mannichaddukte erhält man vorzugsweise durch Umsetzung von einem Moläquivalent hydroxyaromatischer Verbindung der Formel I mit 0,1 bis 10 Moläquivalenten Formaldehyd, einem Oligomeren oder Polymeren davon, und 0,1 bis 10 Moläquivalenten der Stickstoffverbindung. Bevorzugte Mannichaddukte erhält man durch Umsetzung eines Poly(alkenyl)phenols
30 mit Formaldehyd und einem Mono- oder Di-(hydroxyalkyl)amin.

Gewünschtenfalls kann man in dem Mannichaddukt gegebenenfalls vorhandene freie OH oder NH-Gruppen teilweise oder vollständig
35 oxalkylieren. Dies erreicht man durch übliche, dem Fachmann geläufige Oxalkylierungsverfahren.

Erfindungsgemäße Sprengstoffzusammensetzungen enthalten bevorzugt eine Wasser-in-Öl-Emulsion, in welcher wenigstens ein Emulgator
40 gemäß obiger Definition in einem Anteil von etwa 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bei Umgebungstemperatur fest, pastös oder, vorzugsweise, flüssig und insbesondere
45 gieß- oder pumpfähig.

Bevorzugte Sprengstoffzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie:

- a) 0,5 bis 20 Gew.-% Emulgator gemäß obiger Definition;
- 5 b) 2 bis 20 Gew.-% einer die Ölphase bildenden, mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit;
- c) 2 bis 30 Gew.-% Wasser und/oder wenigstens einer mit Wasser
- 10 mischbaren organischen Flüssigkeit;
- d) 40 bis 90 Gew.-% eines anorganischen Oxidationsmittels;
- e) 0 bis 25 Gew.-% üblicher weiterer Sprengstoffzusätze, wie
- 15 Dichte-einstellende Mittel, brennbare anorganische oder organische Feststoffe,

umfassen.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung eines Mannichadduktes gemäß obiger Definition als Emulgator für Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen für Sprengstoffe, insbesondere Flüssigsprengstoffe.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Sprengstoffzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Mannichaddukt in einer die Ölphase bildenden organischen Flüssigkeit löst, die organische Lösung gegebenenfalls erwärmt und darin eine gegebenen-

30 falls erwärmte wässrige Phase emulgiert, welche ein anorganisches Oxidationsmittel umfasst.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mannichaddukte eingesetzten Ausgangsstoffe (aromatische Verbindung der

35 Formel I, Formaldehyd und Stickstoffverbindung) sind allgemein bekannte oder in bekannter Weise vom Fachmann ohne unzumutbaren Aufwand herstellbare Verbindungen.

Hydrocarbyl-substituierte hydroxyaromatische Verbindungen der

40 Formel I:

In den Verbindungen der allgemeinen Formel I steht R^1 vorzugsweise für geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-aryl oder Alkenyl-aryl-Reste wobei der Alkyl oder Alkenylteil ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_N von 200 oder mehr, insbesondere

45 1000 oder mehr, aufweist. Die M_N -Obergrenze liegt bei etwa 10000, vorzugsweise etwa 5000. Die Alkenylgruppe kann eine oder mehrere,

5

wie z.B. 1 bis 20, vorzugsweise isolierte, Doppelbindungen aufweisen.

Der Aryl-Gruppe von R^1 ist vorzugsweise abgeleitet von ein- oder zweikernigen kondensierten oder nichtkondensierten 4- bis 7-gliedrigen, insbesondere 6-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen, wie Phenyl, Pyridyl, Naphtyl und Biphenyl.

Die hydroxyaromatische Gruppe $-Ar(OH)_x$ in Verbindungen der Formel I ist abgeleitet von ein- oder mehrfach hydroxylierten, insbesondere ein- bis fünffach, vorzugsweise ein- oder zweifach, hydroxylierten aromatischen Verbindungen, welche einen oder mehrere, insbesondere 1 bis 3, kondensierte oder nichtkondensierte 4- bis 7-gliedrige, insbesondere 6-gliedrige aromatische oder heteroaromatische Ringe tragen. Die hydroxylierte aromatische Verbindung kann gegebenenfalls ein- oder mehrfach, insbesondere ein- oder zweifach substituiert sein. Als substituierte Aromaten sind insbesondere einfach in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe substituierte Verbindungen geeignet. Geeignete Substituenten sind z. B. C_1 - C_{20} -Alkylsubstituenten oder C_1 - C_{20} -Alkoxysubstituenten. Insbesondere geeignet als Substituenten sind C_1 - C_7 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl und n-Heptyl.

Nichtlimitierende Beispiele für derartige hydroxylierte aromatische Verbindungen sind einkernige Aromaten, wie Phenol, 2-Ethylphenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, o-, m- oder p-Kresol, zweikernigen Aromaten, wie alpha- oder beta-Naphthol, oder dreikernigen Verbindungen wie Anthranol.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxyaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind beispielsweise herstellbar, wie beschrieben in: EP-B-0 628 022, US-A-5,300,701; Dissertation D. Jamois, "Synthese d'oligoisobutenes telecheliqes-phenol", 1988, Paris; oder Kennedy et al, Polym. Bull. 1970, 8, 563. Dazu wird eine hydroxyaromatische Verbindung in an sich bekannter Weise mit einem Polyalken das wenigstens eine C=C-Doppelbindung aufweist, zur Einführung des Hydrocarbylrestes R^1 umgesetzt (hydrocarbyliert bzw. alkyliert).

40

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch in Analogie zu den in DE-A-199 48 114 und DE-A-199 48 111 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

45

6

Bei der Hydrocarbylierung wird der Hydroxyaromat mit 0,1 bis 10, wie z.B. 0,1 bis 5 Moläquivalenten Polyalken umgesetzt.

Wird der Hydroxyaromat im Überschuss eingesetzt kann nicht-umgesetzter Aromat durch Extraktion mit Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder C₁-C₆-Alkanolen oder Gemische davon, durch Strippen, d. h. durch Durchleiten von Wasserdampf oder gegebenenfalls Erhitzen von Gasen, z. B. Stickstoff, oder destillativ entfernt werden.

10

Die Hydrocarbylierung des Hydroxyaromaten wird bevorzugt bei einer Temperatur von etwa 50 °C bis -40 °C durchgeführt. Besonders geeignet für die Hydrocarbylierung sind Temperaturen im Bereich von -10 bis +30 °C, insbesondere im Bereich von -5 bis +25 °C und
15 besonders bevorzugt von 0 bis +20 °C.

Geeignete Hydrocarbylierungskatalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Sulfonsäuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Lewisäuren, wie Aluminiumtrihalogenide, z.B. Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid, Bortrihalogenide, z.B. Bortrifluorid und Bortrichlorid, Zinnhalogenide, z.B. Zinntetrachlorid, Titanhalogenide, z.B. Titantetrabromid und Titantetrachlorid; und Eisenhalogenide, z.B. Eisentrichlorid und Eisen-
20 tribromid. Bevorzugt sind Addukte von Bortrihalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, mit Elektronendonoren, wie Alkoholen, insbesondere C₁-C₆-Alkanolen oder Phenolen, oder Ethern. Besonders bevorzugt ist Bortrifluoridetherat, oder Bortrifluoridphenolat.

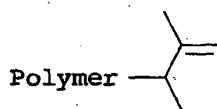
30 Die Hydrocarbylierung wird vorzugsweise in einem flüssigen Medium durchgeführt. Dazu wird der Hydroxyaromat vorzugsweise in einem der Reaktanden und/oder einem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher die Hydrocarbylierung so durchgeführt, dass der Hydroxyaromat zu-
35 erst unter Zufuhr von Wärme geschmolzen und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel und/oder dem Alkylierungskatalysator, insbesondere dem Bortrihalogenid-Addukt, versetzt wird. Danach wird das flüssige Gemisch auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform
40 wird der Hydroxyaromat erst aufgeschmolzen und mit dem Polyalken und gegebenenfalls einem geeigneten Lösungsmittel versetzt. Das so erhaltene flüssige Gemisch kann auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und anschließend mit dem Alkylierungskatalysator versetzt werden.

45

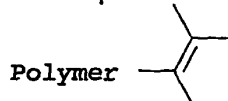
Geeignete Lösungsmittel für die Durchführung dieser Reaktion sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Pentan, Hexan und Heptan, insbesondere Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Petroleumbenzine mit Siedebereichen zwischen 35 und 100 °C, Dialkylether, insbesondere Diethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan sowie Mischung der vorgenannten Lösungsmittel.

Die Reaktion wird vorzugsweise durch die Zugabe des Katalysators oder eines der beiden Reaktanten eingeleitet. Die Zugabe der die Reaktion einleitenden Komponente erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches vorteilhaft die oben angegebenen Temperaturbereiche nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 60 Minuten bis 16 Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 30 °C nachreagieren.

In besonders bevorzugten hydroxyaromatischen Verbindungen der Formel I ist R^1 abgeleitet von Polyisobutenen. Besonders geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen auszeichnen. Terminal angeordnete Doppelbindungen sind dabei α -olefinische Doppelbindungen des Typs



30 sowie β -olefinische Doppelbindungen des Typs



35 welche zusammen auch als Vinyliden-Doppelbindungen bezeichnet werden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% oder größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht in dem oben genannten Bereich auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7, insbesondere

von etwa 1,1 bis 2,5, wie z.B. von kleiner 1,9 oder kleiner 1,5, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_W geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_N .

5

Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z.B. die Glissopal®-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ($M_N = 1000$), Glissopal V 33 ($M_N = 550$) und Glissopal 2300 ($M_N = 2300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte

10 können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

15 Aus dem bei der oben beschriebenen Hydrocarbylierung erhaltenen Reaktionsgemisch wird anschließend die organische Phase abgetrennt, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, getrocknet und überschüssiger Hydroxyaromat gegebenenfalls entfernt. Anschließend wird das so erhaltene Reaktionsprodukt, welches ein Gemisch von
20 Verbindungen der Formel I enthalten kann in die Mannichreaktion eingesetzt.

Formaldehyd-Komponente:

25 Geeignete Aldehyde sind insbesondere Formaldehyd, Formalinlösungen, Formaldehydoligomere, z.B. Trioxan, oder Polymere des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd. Bevorzugt wird Paraformaldehyd eingesetzt. Formalinlösung ist besonders leicht zu handhaben. Selbstverständlich kann man auch gasförmiges Formaldehyd einsetzen.
30 zen.

Stickstoffverbindung:

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Mannichaddukt-Bildung geeignete Amine sind insbesondere Verbindungen der Formel II, d.h.
35 HNR^2R^3 .

R^2 und R^3 können darin unabhängig voneinander stehen für:

40 a) H;

b) einen C_1 - C_{18} -Alkylrest; als Beispiele für geeignete Alkylreste sind zu nennen geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 18 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-,
45 sec.- oder tert.-Butyl, n- oder i-Pentyl; außerdem n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl und n-Octadecyl

sowie die in- oder mehrfach verzweigten Analoga davon; sowie entsprechende Reste, in denen die Kohlenstoffkette eine oder mehrere Etherbrücken aufweist;

- 5 c) einen C₂-C₁₈-Alkenylrest; als Beispiele für geeignete Alkenylreste sind die ein- oder mehrfach, vorzugsweise einfach oder zweifach ungesättigten Analoga oben genannter Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen zu nennen, wobei die Doppelbindung in beliebiger Position der Kohlenstoffkette liegen kann;
- 10 d) einen C₄-C₁₈-Cycloalkylrest; als Beispiele sind zu nennen Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, sowie die mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylresten substituierten Analoga davon; wobei die C₁-C₄-Alkylreste z.B. ausgewählt sind unter Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl;
- 15 e) einen C₁-C₁₈-Alkyl-aryl-Rest; wobei die C₁-C₁₈-Alkyl-Gruppe wie oben definiert ist und die Aryl-Gruppe die gleichen Bedeutungen besitzt, wie die oben definierte Aryl-Gruppe von R¹;
- 20 f) einen C₂-C₁₈-Alkenyl-aryl-Rest; wobei die C₂-C₁₈-Alkenyl-Gruppe wie oben definiert ist und die Aryl-Gruppe die gleichen Bedeutungen besitzt, wie die oben definierte Aryl-Gruppe von R¹;
- 25 g) einen Hydroxy-C₁-C₁₈-alkyl-Rest; wobei dieser den ein- oder mehrfach, vorzugsweise einfach, insbesondere einfach terminal, hydroxylierten Analoga obiger C₁-C₁₈-Alkyl-Reste entspricht; wie z.B. 2-Hydroxyethyl und 3-Hydroxypropyl;
- 30 h) einen gegebenenfalls hydroxylierten Poly(oxyalkyl)-Rest, welcher erhältlich ist durch Alkoxylierung des N-Atoms mit 2 bis 10 C₁-C₄-Alkoxygruppen, wobei einzelne Kohlenstoffatome gegebenenfalls weitere Hydroxylgruppen tragen können. Bevorzugte Alkoxygruppen umfassen Methoxy-, Ethoxy- und n-Propoxygruppen;
- 35 i) einen Polyalkylenpolyaminrest der Formel
- 40
$$Z-NH-(C_1-C_6\text{-alkylen-NH})_m-C_1-C_6\text{-alkylen},$$
- worin
- 45 m einen ganzzahligen Wert von 0 bis 5 bedeutet, Z für H oder C₁-C₆-Alkyl steht und C₁-C₆-Alkyl für Reste wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder

10

i-Pentyl; außerdem n-Hexyl steht; und C₁-C₆-Alkylen für die entsprechenden verbrückten Analoga dieser Reste steht;

- 5 k) einen Polyalkyleniminrest, aufgebaut aus 1 bis 10 C₁-C₄-Alkyleniminingruppen, insbesondere Ethyleniminingruppen;
- 1) oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 5 bis 7-gliedrigen, gegebenenfalls mit ein bis drei C₁-C₄-Alkylresten substituierten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls ein weiteres Ringheteroatom, wie O oder N trägt.
- 10

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel HNR^2R^3 sind:

- 15 - primäre Amine, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin und Cyclohexylamin; sowie primäre Amine der Formel $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{HO-C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$ und $\text{HO-C}_4\text{H}_8\text{-NH}_2$;
- 20 - sekundäre Amine, wie z.B. Dimethylamin, Diethylamin, Methyl-ethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Diisobutylamin, Di-sek.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin und Diphenylamin; sowie sekundäre Amine der Formel $(\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_6)_2\text{NH}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$, $(\text{HO-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ und $(\text{HO-C}_4\text{H}_8)_2\text{NH}$;
- 25 - heterozyklische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und Piperazin sowie deren substituierte Derivate, wie N-C₁-C₆-Alkylpiperazine und Dimethylmorpholin.
- 30 - Polyamine, wie z.B. C₁-C₄-Alkylendiamine, Di-C₁-C₄-alkylentriamine, Tri-C₁-C₄-alkylentetramine und höhere Analoga;
- 35 - Polyethylenimine, bevorzugt Oligoethylenimine, bestehend aus 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Ethylenimineinheiten. Besondere Beispiele für geeignete Polyamine und Polyimine sind n-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin und Polyethylenimine, sowie deren Alkylierungsprodukte, wie z.B. 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist
- 40 Ethylendiamin.
- 45

11

Herstellung der Mannichaddukte:

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Mannichaddukte erfolgt in an sich b kannter Weise, wie z.B. beschrieben in der 5 DE-A-2 209 579, der US-A-3,649,229 oder der US-A-4,231,759, worauf hiermit ausdrücklich bezug genommen wird. Die Reaktion kann auch in Analogie zu den in DE-A-199 48 114 und DE-A-199 48 111 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden, worauf hiermit ebenfalls ausdrücklich bezug genommen wird.

10

Die Mannichreaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktanden Aldehyd, Amin und Aromat in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50 °C zusammengegeben werden, gegebenenfalls 10 bis 300 Minuten in diesem Temperaturbereich vermischt werden, und 15 anschließend innerhalb von 5 bis 180 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, auf die zur destillativen Entfernung des Reaktionswassers nötige Temperatur gebracht werden. Die Gesamtreaktionszeit für die Adduktbildung liegt im Allgemeinen zwischen 10 Minuten und 24 Stunden.

20

Man setzt in der Regel 0,1 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol Aldehyd, sowie 0,1 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol Amin, bezogen auf 1 Mol hydrocarbylsubstituierten Aromaten der Formel I ein.

25

Beispielsweise werden die Reaktanden Aldehyd, Amin und Aromat in einem etwa äquimolaren Verhältnis oder einem Verhältnis von etwa 2:2:1 eingesetzt. Damit lässt sich in der Regel ein weitgehend einheitliches Produktbild mit einem hohen Anteil an aminhaltigen 30 Verbindungen erreichen. Dabei führt ein etwa äquimolares Verhältnis der Reaktanden zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindungen, ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:2:1 zur bevorzugten Bildung von bisaminomethylierten Verbindungen.

35

Geeignete Reaktionstemperaturen für die Mannich-Reaktion liegen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 180 °C.

Bei der Mannichadduktbildung entsteht Reaktionswasser. In der Regel wird dieses aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Entfernen des Reaktionswassers kann während der Reaktion, am Ende der Reaktionszeit oder nach beendeter Reaktion, beispielsweise destillativ, erfolgen. Vorteilhaft lässt sich das Reaktionswasser durch 45 Erhitzen des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Schleppmitteln entfernen. Geeignet als Schleppmittel sind beispielsweise organi-

sche Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und/oder einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunktes von Wasser aufweisen.

Besonders geeignete Schleppmittel sind Benzol und Alkylaromaten, insbesondere Toluol, Xylol und Mischungen von Alkylaromaten mit anderen (hochsiedenden) Kohlenwasserstoffen. In der Regel wird das Entfernen des Reaktionswassers bei einer Temperatur durchgeführt, die in etwa dem Siedepunkt des Schleppmittels oder des Azeotrops aus Wasser und Schleppmittel entspricht.

10

Geeignete Temperaturen für das Entfernen des Reaktionswassers liegen daher bei Normaldruck im Bereich von 75 bis 200 °C. Wird das Reaktionswasser bei vermindertem Druck entfernt, sind die Temperaturen entsprechend den erniedrigten Siedetemperaturen zu

15 verringern.

Die auf diese Weise hergestellten Mannichaddukte besitzen ausgezeichnete Emulgatoreigenschaften und eignen sich insbesondere zur Herstellung erfindungsgemäßer Sprengstoffzusammensetzungen. Die Herstellung solcher Sprengstoffe wird im folgenden näher beschrieben.

20

Sprengstoffzusammensetzungen:

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in festem, pastösem oder vorzugsweise flüssigem Zustand eine Öl-in-Wasser- oder vorzugsweise eine Wasser-in-Öl-Emulsion, hergestellt unter Verwendung wenigstens eines der oben beschriebenen Emulgatoren.

In den erfindungsgemäßen Sprengstoffzusammensetzungen ist die Ölphase bildende, mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeit in einem Anteil von etwa 2-20 Gew. %, vorzugsweise etwa 3-12 Gew. %, insbesondere etwa 4-8 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten. Die tatsächlich eingesetzte Menge variiert in Abhängigkeit von der bzw. den jeweils verwendeten organischen Flüssigkeiten. Die organische Flüssigkeit kann aliphatisch, alizyklisch, und/oder aromatisch sein und gesättigten oder ungesättigten Charakter besitzen. Bevorzugt ist die verwendete organische Flüssigkeit bei der Herstellung der Formulierung flüssig. Bevorzugte Flüssigkeiten umfassen Tallöl, mineralische Öle, Wachse, Paraffinöle, Benzol, Toluol, Xylol, Mischungen flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche auch unter dem Sammelbegriff Rohöldestillate bekannt sind, wie z. B. Gasolin, Kerosin und Dieselkraftstoff, sowie pflanzliche Öle, wie Maisöl, Baumwollsaamenöl, Erdnussöl und Sojabohnenöl. Besonders bevorzugte organische Flüssigkeiten sind Mineralöl, Paraffinwachse, mikro-

45

kristalline Wachse und Gemische davon. Aliphatische und aromatische stickstoffhaltige Verbindungen sind ebenfalls anwendbar.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in einem Anteil 5 von bis zu 15 Gew.-%, wie z.B. etwa 1 bis 12 Gew.-%, weitere übliche feste oder flüssige brennbare bzw. oxidierbare, anorganische oder organische Stoffe oder Gemische davon enthalten sein. Beispiele hierfür sind: Aluminiumpartikel, Magnesiumpartikel, kohlenstoffhaltige Materialien, wie z.B. Ruß, pflanzliches Granulat, wie z.B. Weizengranulat, und Schwefel.

Als anorganisches Oxidationsmittel, welches Bestandteil der diskontinuierlichen, wässrigen Phase ist, enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem Anteil von etwa 40 bis 15 95 Gew.-%, wie z.B. etwa 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung wenigstens ein anorganisches Salz, gelöst in Wasser und/oder einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit, welche in einem Anteil von etwa 2- etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten ist. Geeignete Salze sind Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumnitrate, -chlorate oder -perchlorate. Beispiele für geeignete Oxidationsmittel sind Natriumnitrat, Natriumchlorat, Natriumperchlorat, Calciumnitrat, Calciumchlorat, Calciumperchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumperchlorat, Ammoniumchlorat, Ammoniumperchlorat, Lithiumnitrat, Lithiumchlorat, Lithiumperchlorat, Magnesiumnitrat, Magnesiumchlorat, Magnesiumperchlorat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorat, Bariumnitrat, Bariumchlorat, Bariumperchlorat, Zinknitrat, Zinkchlorat, Zinkperchlorat, Ethylen-diamin-Dichlorat und Ethylendiamin-Diperchlorat. Bevorzugtes 20 Oxidationsmittel ist Ammonium-, Natrium- und/oder Calciumnitrat. Etwa 10-65 Gew.-% des gesamten Oxydationsmittels können kristallin oder partikelförmig enthalten sein.

Wasser wird im Allgemeinen in einem Anteil von etwa 2-30 Gew.-%, 35 bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt. Wasser kann auch in Kombination mit einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit verwendet werden, um gegebenenfalls die Löslichkeit der verwendeten Salze zu verbessern oder um die Kristallisationstemperatur der Salze zu verändern. Mit Wasser mischbare organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Alkohole, wie 40 Methylalkohol, Glykole, wie Ethylenglykol, Amide, wie Formamide und analoge Stickstoff-haltige Flüssigkeiten.

Als Emulgator für die Dispergierung der wässrigen Phase verwendet 45 man vorzugsweise etwa 0,5 bis 20 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Mannichadduktes oder eines Gemisches solcher Addukte. Gegebenenfalls können weiter übliche emulgieraktive Zusätze verwendet wer-

den. Als nichtlimitierende Beispiele können hierzu die im eingangs zitierten Stand der Technik beschriebenen Verbindungen, insbesondere die erwähnten PIBSA-Derivate oder Sorbitanfettsäure ester genannt werden. In kleinen Mengen, wie z.B. 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, können auch andere übliche, aus dem Stand der Technik bekannte Emulgatoren, wie z. B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A9, S. 313 bis 318, verwendet werden.

10

Als weitere übliche Zusätze können Mittel zur Einstellung der Dichte der Zusammensetzung eingesetzt werden. Die Dichte der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt dabei im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 1,5 g/ccm. Geeignete Mittel zur Dichteeinstellung

15 sind beispielsweise Glaskügelchen, Kunststoffkügelchen, Perlit oder schaubildende oder gasbildende Mittel.

Die erfindungsgemäße Sprengstoffzusammensetzungen werden in herkömmlicher Weise formuliert. Üblicherweise löst man zunächst das 20 Oxidationsmittel in Wasser oder einer wässrigen Lösung bei einer Temperatur im Bereich von beispielsweise etwa 20 - 90 °C. Die wässrige Lösung wird dann zu einer Lösung des Emulgators und der mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit gegeben. Die organische Lösung wird dazu ebenfalls auf eine ähnlich hohe Tem- 25 peratur wie die wässrige Lösung erwärmt. Das resultierende Gemisch wird zur Herstellung einer gleichmäßigen Wasser-in-Öl-Emulsion gerührt. Weitere ggf. enthaltene feste Bestandteile werden anschließend in die Emulsion eingerührt.

30 Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung eines Polyisobutenphenols durch Alkylierung von Phenol mit einem Polyisobuten mit $M_N = 200$

35

In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 94 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 106 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10 °C. 500 g Polyisobuten mit $M_N = 200$ und einem Isopropenylanteil (α -olefinische Endgruppe) 40 von 85 %, gelöst in 150 ml Hexan, wurden innerhalb von 90 Minuten bei 15 bis 20 °C zugetropft. Innerhalb von 1 Stunde ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 200 ml 25 %-iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und danach achtmal mit 500 45 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel

15

sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt. Ausbeute: 330 g Öl (Polyisobutenphenol).

Nach $^1\text{H-NMR}$ liegt ein Gemisch aus 15 Mol-% 2,4,6-Triisobutenylphenol, 65 Mol-% 2,4-Diisobutenylphenol und 20 Mol-% Monoisobutenylphenolen vor.

Beispiel 2: Herstellung eines Polyisobutenphenols durch Alkylierung von Phenol mit einem Polyisobuten mit $M_N = 550$

10

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 404,3 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 191 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10 °C. 1100 g Polyisobuten mit $M_N = 550$ und einem Dimethylvinylidenanteil (β -olefinische Endgruppe) von 85 %, gelöst in 1000 ml Hexan, wurden innerhalb von 15 Minuten bei 5 bis 10 °C zugetropft. Innerhalb von 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1200 ml 25 %-iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und danach 20 nach achtmal mit 500 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1236 g Öl (4-Polyisobutenphenol).

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 78H)

Das entspricht einem Mw des Alkylrestes von 550.

Im Signalbereich von 7,1 – 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, 30 die für 5-10% 2- oder 2,4- substituiertes Phenol stehen können.

Beispiel 3: Herstellung eines Polyisobutenphenols durch Alkylierung von Phenol mit einem Polyisobuten mit $M_N = 1000$

35 In einem 4-l Vierhalskolben werden 203,1g Phenol unter Stickstoff bei 40 – 45 °C aufgeschmolzen. Man tropft 95,5 g BF_3 -Diethyletheraddukt zu und kühlt auf 20-25 °C. 998 g Polyisobuten mit $M_w = 1000$ und einem Isopropenylanteil von 85 %, gelöst in 1800 ml Hexan werden über 3h min bei 20 – 25 °C zugetropft. Man rührt über Nacht 40 nach. Es wird mit 500 ml 25 %-iger Ammoniaklösung abgebrochen. Die organische Phase wird siebenmal mit 500 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Ausbeute: 1060 g Öl ("PIB-Phenol"),

45

16

NMR: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 165H)

5 Dies entspricht einem Mw des Alkylrestes von 1150.

Im Signalbereich von 7,1 - 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für 5-10 % 2,4-substituiertes Phenol stehen können, was im Einklang mit der gefundenen geringen Molekulargewichtserhöhung steht.

10

Beispiel 4: Herstellung verschiedener Mannichaddukte von 4-Polyisobutenphenolen

- a) In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider werden
15 108 g PIB-Phenol aus Beispiel 2 in 85 ml Toluol vorgelegt. Man setzt 35 g Diethanolamin und 10 g Paraformaldehyd zu und kreist unter Rückfluss 2 h Wasser aus. Nun werden weitere 17 g Diethanolamin und 5,2 g Paraformaldehyd zugesetzt und unter Rückfluss 2 h Wasser ausgekreist. Die Lösung wird fil-
20 triert und einrotiert. Ausbeute: 130 g 2,6-Di(N,N-di-hydroxyethylaminomethyl)polyisobutenylphenol als Öl. Nach NMR enthält das Öl 10-15 % 2-(N,N-di-hydroxyethylaminomethyl)-4-polyisobutenylphenol;
- b) In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider werden
25 110 g PIB-Phenol aus Beispiel 3 in 200 ml Toluol vorgelegt. Man setzt 12 g Diethanolamin und 3,6 g Paraformaldehyd zu und kreist unter Rückfluss 2 h Wasser aus. Die Lösung wird fil-
30 triert und einrotiert. Ausbeute: 115 g 2-(N,N-di-hydroxyethylaminomethyl)-4-polyisobutenylphenol als Öl. Nach NMR enthält das Öl 20-30 % 4-Polyisobutenylphenol.
- c) In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider werden
35 107 g PIB-Phenol aus Beispiel 3 in 200 ml Toluol vorgelegt. Man setzt 29 g Diethanolamin und 9 g Paraformaldehyd zu und kreist unter Rückfluss 2 h Wasser aus. Die Lösung wird fil-
40 triert und einrotiert. Ausbeute: 118 g Öl. Nach NMR 2-(N,N-Di-hydroxyethylaminomethyl)-4-polyisobutenylphenol und 2,6-Di(N,N-di-hydroxyethylaminomethyl)-4-polyisobutenylphenol als 1:1 Gemisch (Mol:Mol).

Beispiel 5: Herstellung einer Flüssigsprengstoffemulsion

- 30 Teile eines gemäß Beispiel 4 hergestellten Emulgators werden
45 in 50 Teilen Mineralöl gelöst und auf 70 °C erwärmt. In diese Lösung werden unter starkem Rühren 1100 Teile erwärmte Ammoniumnitratlösung (80 % in Wasser, 80 °C) zugegeben. Die so erhaltene

17

Emulsion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt ist transparent und zeigt auch nach 2-monatiger Lagerung keine Trennungs- oder Kristallisationsneigung. Eine Probe der Emulsion wird mit Wasser überschichtet und zeigt auch nach mehreren Wochen kein Aufbrechen der Emulsion.

10

15

20

25

30

35

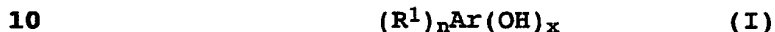
40

45

Patentansprüche

1. Sprengstoff-Zusammensetzung, umfassend in einer Wasser-in-Öl-
5 Emulsion als Emulgator ein Mannichaddukt, aus

- a) einer hydrocarbylsubstituierten, hydroxyaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- 15 R^1 für eine Hydrocarbylgruppe, ausgewählt unter einem geradkettigen oder verzweigten C_6 - C_{400} -Alkyl-, C_6 - C_{400} -Alkenyl-, C_6 - C_{400} -Alkenyl-aryl- oder C_6 - C_{400} -Alkyl-aryl-Rest, steht;

Ar für einen ein- oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring steht;

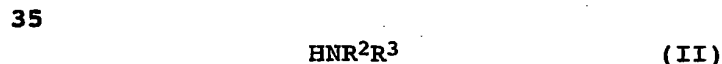
- 20 n für einen ganzzahligen Wert 1, 2 oder 3 steht; und
x für einen ganzzahligen Wert 1 bis 5 steht;

- b) Formaldehyd, einem Oligomeren oder Polymeren davon; und

- 25 c) einer Stickstoffverbindung, ausgewählt unter einem wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisenden Amin und Ammoniak.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
30 Ar für einen einkernigen aromatischen Rest und x für 1 steht.

3. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Stickstoffverbindung der allgemeinen Formel II



verwendet, worin

- 40 R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H, einen C_1 - C_{18} -Alkyl-, C_2 - C_{18} -Alkenyl-, C_4 - C_{18} -Cycloalkyl-, C_1 - C_{18} -Alkyl-aryl-, C_2 - C_{18} -Alkenyl-aryl, Hydroxy- C_1 - C_{18} -alkyl-, Poly(oxyalkyl)-, Polyalkylenpolyamin- oder einen Polyalkyleniminrest stehen; oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind
45 für einen heterocyclischen Ring stehen.

19

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator in stofflich reiner Form, oder als das bei der Mannichreaktion anfallende Stoffgemisch enthalten ist.
- 5 5. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 von einem Poly-C₂-C₆-alken abgeleitet ist.
- 10 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-C₂-C₆-alken aus Monomeren, ausgewählt unter Ethylen, Propylen, 1-Butylen, i-Butylen, 2-Butylen oder Gemischen davon aufgebaut ist.
- 15 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Poly-C₂-C₆-alken ein reaktives Poly-C₂-C₆-alken mit hohem Anteil an terminalen Doppelbindungen ist.
- 20 8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Polyalken ein reaktives Polyisobuten ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Polyisobuten wenigstens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:
- 25 a) Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen mindestens 70 Mol-%, bezogen auf das Polyisobuten-Molekül;
- 30 b) einheitliches Polyisobuten-Polymergerüst, aus mindestens 85 Gew.-% Isobuteneinheiten;
- c) zahlenmittleres Molekulargewicht M_N im Bereich von etwa 200 bis 10000; und/oder
- 35 d) Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7.
10. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mannichaddukt durch Umsetzung von einem Moläquivalent hydroxyaromatischer Verbindung der Formel I mit 0,1 bis 10 Moläquivalenten Formaldehyd, einem Oligomeren oder Polymeren davon und 0,1 bis 10 Moläquivalenten der Stickstoffverbindung erhält.
- 40

20

11. Zusammensetzung nach einem d r vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mannichaddukt durch Umsetzung eines Poly(alkenyl)phenols mit Formaldehyd und einem Mono- oder Di-(hydroxyalkyl)amin erhält.
- 5
12. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Mannichaddukt gegebenenfalls vorhandene freie OH oder NH-Gruppen teilweise oder vollständig oxalkyliert.
- 10
13. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Wasser-in-Öl-Emulsion umfasst, in welcher der Emulgator gemäß der Definition in Anspruch 1 in einem Anteil von etwa 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten ist.
- 15
14. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst:
- 20
- a) 0,5 bis 20 Gew.-% Emulgator gemäß der Definition in Anspruch 1;
- b) 2 bis 20 Gew.-% einer die Ölphase bildenden, mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit;
- 25
- c) 2 bis 30 Gew.-% Wasser und /oder wenigstens einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit;
- d) 40 bis 90 Gew.-% eines anorganischen Oxidationsmittels;
- 30
- e) 0 bis 25 Gew.-% üblicher weiterer Zusätze.
15. Verwendung eines Mannichadduktes gemäß der Definition in Anspruch 1 als Emulgator für Wasser-in-Öl- oder Öl-in Wasser-Emulsionen für Sprengstoffe.
- 35
16. Verfahren zur Herstellung einer Sprengstoff-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mannichaddukt in einer die Ölphase bildenden organischen Flüssigkeit löst, die organische Lösung gegebenenfalls erwärmt und darin eine gegebenenfalls erwärmte wässrige Phase emulgiert, welche ein anorganisches Oxidationsmittel umfasst.
- 40

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C06B47/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 320 183 A (IRECO INCORPORATED) 14 June 1989 (1989-06-14) page 3, line 2 - line 19; claims; examples 2,4,6,8,10,12,14 ---	1-11, 13-16
X	EP 0 320 182 A (IRECO INCORPORATED) 14 June 1989 (1989-06-14) column 4, line 35 - line 43; claims; examples 11,12,22 ---	1-11, 13-16
A	DE 22 09 579 B (ETHYL CORP.) 26 July 1973 (1973-07-26) cited in the application claims --- -/--	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2001

Date of mailing of the international search report

25/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 649 229 A (F.P. OTTO) 14 March 1972 (1972-03-14) cited in the application claims -----	1-16
A	US 6 048 373 A (D.J. MALFER ET AL.) 11 April 2000 (2000-04-11) column 2, line 41 - line 54; claims -----	1-16
A	US 4 186 102 A (R.E. MALEC) 29 January 1980 (1980-01-29) claims -----	1-16

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 320183	A	14-06-1989	US	4784706 A	15-11-1988
			AT	89254 T	15-05-1993
			AU	2444788 A	08-06-1989
			BR	8806385 A	22-08-1989
			CA	1317110 A1	04-05-1993
			DE	3880984 D1	17-06-1993
			DE	3880984 T2	19-08-1993
			EP	0320183 A1	14-06-1989
			IN	172233 A1	15-05-1993
			JP	1188485 A	27-07-1989
			JP	2942265 B2	30-08-1999
			MW	4788 A1	12-04-1989
			NO	884484 A ,B,	05-06-1989
			ZA	8807444 A	28-06-1989
			ZW	13688 A1	22-03-1989
EP 320182	A	14-06-1989	US	4820361 A	11-04-1989
			AU	2445288 A	08-06-1989
			BR	8806383 A	22-08-1989
			CA	1328351 A1	12-04-1994
			EP	0320182 A1	14-06-1989
			IN	172232 A1	15-05-1993
			JP	1188486 A	27-07-1989
			JP	2942266 B2	30-08-1999
			MW	5288 A1	10-05-1989
			NO	884508 A ,B,	05-06-1989
			ZA	8808510 A	30-08-1989
			ZW	15688 A1	01-03-1989
DE 2209579	B	26-07-1973	US	3948619 A	06-04-1976
			CA	966309 A1	22-04-1975
			DE	2209579 B1	26-07-1973
			US	3994698 A	30-11-1976
US 3649229	A	14-03-1972	NONE		
US 6048373	A	11-04-2000	CN	1256302 A	14-06-2000
			EP	1008642 A1	14-06-2000
			JP	2000160172 A	13-06-2000
US 4186102	A	29-01-1980	US	4117011 A	26-09-1978
			BE	828488 A1	28-10-1975
			CA	1038851 A1	19-09-1978
			DE	2519104 A1	13-11-1975
			FR	2270318 A1	05-12-1975
			GB	1497609 A	12-01-1978
			JP	962183 C	20-07-1979
			JP	50151904 A	06-12-1975
			JP	53044165 B	27-11-1978

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C06B47/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 320 183 A (IRECO INCORPORATED) 14. Juni 1989 (1989-06-14) Seite 3, Zeile 2 - Zeile 19; Ansprüche; Beispiele 2,4,6,8,10,12,14	1-11, 13-16
X	EP 0 320 182 A (IRECO INCORPORATED) 14. Juni 1989 (1989-06-14) Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 43; Ansprüche; Beispiele 11,12,22	1-11, 13-16
A	DE 22 09 579 B (ETHYL CORP.) 26. Juli 1973 (1973-07-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Oktober 2001	25/10/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schut, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 649 229 A (F.P. OTTO) 14. März 1972 (1972-03-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-16
A	US 6 048 373 A (D.J. MALFER ET AL.) 11. April 2000 (2000-04-11) Spalte 2, Zeile 41 - Zeile 54; Ansprüche ---	1-16
A	US 4 186 102 A (R.E. MALEC) 29. Januar 1980 (1980-01-29) Ansprüche -----	1-16

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 320183	A	14-06-1989	US 4784706 A	15-11-1988
			AT 89254 T	15-05-1993
			AU 2444788 A	08-06-1989
			BR 8806385 A	22-08-1989
			CA 1317110 A1	04-05-1993
			DE 3880984 D1	17-06-1993
			DE 3880984 T2	19-08-1993
			EP 0320183 A1	14-06-1989
			IN 172233 A1	15-05-1993
			JP 1188485 A	27-07-1989
			JP 2942265 B2	30-08-1999
			MW 4788 A1	12-04-1989
			NO 884484 A ,B,	05-06-1989
			ZA 8807444 A	28-06-1989
			ZW 13688 A1	22-03-1989
EP 320182	A	14-06-1989	US 4820361 A	11-04-1989
			AU 2445288 A	08-06-1989
			BR 8806383 A	22-08-1989
			CA 1328351 A1	12-04-1994
			EP 0320182 A1	14-06-1989
			IN 172232 A1	15-05-1993
			JP 1188486 A	27-07-1989
			JP 2942266 B2	30-08-1999
			MW 5288 A1	10-05-1989
			NO 884508 A ,B,	05-06-1989
			ZA 8808510 A	30-08-1989
			ZW 15688 A1	01-03-1989
DE 2209579	B	26-07-1973	US 3948619 A	06-04-1976
			CA 966309 A1	22-04-1975
			DE 2209579 B1	26-07-1973
			US 3994698 A	30-11-1976
US 3649229	A	14-03-1972	KEINE	
US 6048373	A	11-04-2000	CN 1256302 A	14-06-2000
			EP 1008642 A1	14-06-2000
			JP 2000160172 A	13-06-2000
US 4186102	A	29-01-1980	US 4117011 A	26-09-1978
			BE 828488 A1	28-10-1975
			CA 1038851 A1	19-09-1978
			DE 2519104 A1	13-11-1975
			FR 2270318 A1	05-12-1975
			GB 1497609 A	12-01-1978
			JP 962183 C	20-07-1979
			JP 50151904 A	06-12-1975
			JP 53044165 B	27-11-1978

